

WEST

Generate Collection

L2: Entry 4 of 17

File: JPAB

Aug 21, 1998

PUB-NO: JP410223070A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10223070 A

TITLE: MANUFACTURE OF SUPERCONDUCTING TAPE MATERIAL

PUBN-DATE: August 21, 1998

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

FUNAHASHI, RYOJI

MATSUBARA, ICHIRO

UENO, KAZUO

ISHIKAWA, HIROSHI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL

APPL-NO: JP09037068

APPL-DATE: February 4, 1997

INT-CL (IPC): H01B 13/00; C01G 1/00; C01G 29/00; C04B 35/64; H01B 12/06

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To manufacture a Bi-2223 superconducting tape material by a partially melting method by melting only powder by heating a sandwich structure body in which a superconducting precursor powder layer is arranged between silver sheets at a specific temperature under oxygen partial pressure, and baking it at the same temperature as a melting temperature by increasing the oxygen partial pressure after a crystal grain having a Bi-2212 structure is grown.

SOLUTION: Superconducting precursor powder having a Bi-2223 structure is suspended in an organic solvent, and is applied on a silver sheet base material, and after it is preliminarily dried, the other silver sheet is placed, and is pressurized, and a precursor mold is obtained. The precursor mold is heated at 300 to 500°C, and the organic solvent is completely removed, and next, after the superconducting precursor powder is melted at 830 to 850°C under oxygen partial pressure of 0 to 5%, it is baked by converting the oxygen partial pressure into 7 to 20% at the same temperature as melting time, and a grain is excellently grown, and a superconducting crystal grain having a Bi-2223 structure turned into a high orientation is grown. Therefore, a superconducting tape having high critical current density can be obtained.

COPYRIGHT: (C)1998, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-223070

(43) 公開日 平成10年(1998) 8月21日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	F I
H 0 1 B 13/00	5 6 5	H 0 1 B 13/00 5 6 5 D
C 0 1 G 1/00		C 0 1 G 1/00 S
29/00	Z A A	29/00 Z A A
C 0 4 B 35/64	Z A A	H 0 1 B 12/06 Z A A
H 0 1 B 12/06	Z A A	C 0 4 B 35/64 Z A A A

審査請求 有 請求項の数3 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平9-37068	(71) 出願人	000001144 工業技術院長 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
(22) 出願日	平成9年(1997) 2月4日	(72) 発明者	舟橋 良次 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業技術院大阪工業技術研究所内
		(72) 発明者	松原 一郎 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業技術院大阪工業技術研究所内
		(72) 発明者	上野 和夫 大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業技術院大阪工業技術研究所内
		(74) 指定代理人	工業技術院大阪工業技術研究所長 最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 超電導テープ材の製造方法

(57) 【要約】

【課題】部分熔融法によるBi-2223超電導体線材乃至テープ材の実用的な製造方法を提供することを主な目的とする。

【解決手段】1. Bi、Pb、Sr、Ca、CuおよびOからなる超電導前駆体粉末層を銀シート間に配置したサンドウィッチ構造体を830～850℃、0～5%の酸素分圧下で加熱し、粉末のみを熔融させ、Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ (Bi-2212) 構造を有する結晶粒を成長させた後、熔融温度と同温度で且つ酸素分圧を高めた状態で焼成することを特徴とする、Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀ (Bi-2223) 構造を有する酸化物超電導テープ材の製造方法。

2. 結晶化過程での酸素分圧を熔融過程での酸素分圧よりも7%以上高める上記項1に記載の酸化物超電導テープ材の製造方法。

3. 上記項1または2に記載の方法により得られ、77Kにおいて10⁴ A/cm²以上の臨界電流密度を有する酸化物超電導テープ材。

【特許請求の範囲】

【請求項1】Bi、Pb、Sr、Ca、CuおよびOからなる超電導前駆体粉末層を銀シート間に配置したサンドウィッチ構造体を830～850℃、0～5%の酸素分圧下で加熱し、粉末のみを熔融させ、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (Bi-2212) 構造を有する結晶粒を成長させた後、熔融温度と同温度で且つ酸素分圧を高めた状態で焼成することを特徴とする、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (Bi-2223) 構造を有する酸化物超電導テープ材の製造方法。

【請求項2】結晶化過程での酸素分圧を熔融過程での酸素分圧よりも7%以上高める請求項1に記載の酸化物超電導テープ材の製造方法。

【請求項3】請求項1または2の方法により得られ、77Kにおいて $10^4\text{A}/\text{cm}^2$ 以上の臨界電流密度を有する酸化物超電導テープ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、Bi-2223構造を有する超電導テープ材の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年の酸化物超電導体に関する研究の進展には、基礎・応用の両分野において、目覚ましいものがある。基礎分野においては、新組成超電導体の発見、新合成法の開発、超電導発現機構の解明などについての発表などが相次いでいる。また、応用分野においても、電気・電子材料から医療分野での応用まで、その研究分野は広がっており、様々な分野から酸化物超電導材料の開発、機能性向上への期待が高まりつつある。

【0003】現在、超電導材料として広く利用されているものは、ニオブ・チタン合金などの非酸化物超電導材料であり、このような超電導材料を用いて15テスラを超える超電導磁石が作製されている。しかしながら、このような超電導体の臨界温度は低く、冷却のためには液体ヘリウムが必要となり、冷却コストが高くなる。

【0004】一方、酸化物超電導物質には、液体窒素以上の臨界温度を有するものがあり、これを用いることができれば、冷却コストは大幅に軽減される。そのため、酸化物超電導物質を利用する電力貯蔵、電力輸送、強磁場発生などについての研究開発が活発に行われている。この様な分野での応用を可能とするためには、酸化物超電導物質を線材化或いはテープ材化する必要がある。

【0005】Bi系超電導体の1つであるBi-2212超電導体に関しては、部分熔融法により、液体ヘリウム中で非常に高い臨界電流密度を有するテープ材が作製されている。この方法は、原料粉末を熔融した後、徐冷により再結晶化を行う方法である。しかしながら、Bi-2212超電導体の臨界温度は80～90Kであり、液体窒素温度との温度差が小さいので、Bi-2212超電導テープ材を液体窒素温度で使用することは、困難である。

【0006】そこで、臨界温度が110Kと高いBi-2223超

電導体の線材化が注目されている。しかしながら、現在のところ、部分熔融法によるBi-2223超電導体線材は得られるにいたっておらず、Bi-2223超電導体線材は、殆ど固相焼結法により得られている。Bi-2223超電導体線材は、多結晶体であるため、粒界での超電導結合の強さ、結晶粒径などが直接臨界電流密度に影響する。すなわち、粒界での結合が強く、粒径が大きいほど臨界電流密度が高くなる。しかしながら、固相焼結法により作製される超電導線材の超電導結合の強さおよび結晶粒径には限界があり、その結果、臨界電流密度の改善も制限される。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明は、部分熔融法によるBi-2223超電導体線材乃至テープ材の実用的な製造方法を提供することを主な目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記の様な技術の現状に鑑みて種々研究を重ねてきた。その結果、Bi、Pb、Sr、Ca、CuおよびOからなる前駆体粉末を銀シート間に配置したサンドウィッチ構造体の粉末のみを熔融し、特定の温度且つ酸素分圧の制御下に良好に粒成長し且つ高配向されたBi-2212構造を有する粉末を得た後、特定の条件下に焼成する場合には、77Kにおいて $10^4\text{A}/\text{cm}^2$ を超える臨界電流密度を有するBi-2223超電導体線材乃至テープ材が得られることを見出し、本発明を完成するにいたった。

【0009】即ち、本発明は、下記のBi-2223超電導テープ材の製造方法および超電導テープを提供するものである：

1. Bi、Pb、Sr、Ca、CuおよびOからなる超電導前駆体粉末層を銀シート間に配置したサンドウィッチ構造体を830～850℃、0～5%の酸素分圧下で加熱し、粉末のみを熔融させ、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (Bi-2212) 構造を有する結晶粒を成長させた後、熔融温度と同温度で且つ酸素分圧を高めた状態で焼成することを特徴とする、 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (Bi-2223) 構造を有する酸化物超電導テープ材の製造方法。

【0010】2. 結晶化過程での酸素分圧を熔融過程での酸素分圧よりも7%以上高める上記項1に記載の酸化物超電導テープ材の製造方法。

【0011】3. 上記項1または2の方法により得られ、77Kにおいて $10^4\text{A}/\text{cm}^2$ 以上の臨界電流密度を有する酸化物超電導テープ。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明によれば、非常に高い水準から低い水準までの広い範囲で超電導特性を制御でき、種々の分野での実用化に当たって必要とされる超電導特性を有する酸化物超電導テープ材を容易に得ることができる。

【0013】本発明による超電導テープの製造方法は、

酸化物超電導体の融点が酸素分圧の増加と共に上昇するという性質を利用したものである。すなわち、酸化物超電導体粉末を一定温度で溶融させた後、同温度に保持しつつ酸素分圧を制御する（酸素分圧を高める）ことにより、酸化物超電導体粉末の部分溶融によるその結晶化を行う製造方法である。

【0014】以下に、本発明で超電導テープ材の製造に使用する超電導原料粉末の製造方法、本発明による超電導テープ材の製造方法、得られた超電導テープ材などについて詳細に説明する。

【0015】I. 超電導前駆体粉末の製造方法

本発明の超電導テープ材の製造に際し原料として使用する超電導前駆体粉末は、原子組成比を $\text{Bi}=1.00$ としたとき、 $\text{Pb}=0\sim0.2$ 、 $\text{Sr}=0.9\sim1.1$ 、 $\text{Ca}=0.9\sim1.1$ 、 $\text{Cu}=1.3\sim1.7$ となるように原料物質を混合し、焼成した後、粉碎することにより得られる。この超電導粉末の製造方法自体は、公知である。

【0016】原料物質の原子組成比は、Bi-2223構造を有する超電導結晶が単相で生成するものであれば良く、上記の範囲内であれば、特に限定されるものではない。また、焼成温度と時間についても、Bi-2223構造の超電導結晶が単相で得られれば良く、特に限定されないが、通常 $800\sim850^\circ\text{C}$ 程度で $10\sim180$ 時間程度であり、例えば、 800°C 程度で8時間程度焼成した後、 843°C 程度で120時間程度焼成する。この超電導前駆体粉末製造のための原料物質は、焼成により酸化物を形成し得るものであれば、特に限定されず、金属単体、酸化物、各種化合物（炭酸塩など）が使用できる。また上記の原子を二種以上を含む化合物を使用してもよい。原料物質の焼成手段は、特に限定されず、電気加熱炉、ガス加熱炉などの任意の手段を採用し得る。

【0017】II. 超電導テープ材の製造方法

次いで、上記の方法で得られたBi-2223構造の超電導前駆体粉末を有機溶媒中に懸濁させ、銀シート基材上に塗布し、予備的に乾燥させた後、他の銀シートを超電導粉末上に載せ、超電導前駆体粉末層が均一厚さとなる様加圧して、前駆体成形体を得る。このとき用いる有機溶媒は、超電導前駆体粉末と反応しないものであれば、特に限定されず、具体的には、エチルアルコール、 α -テルピネオール、トルエン、ヘキサンなどが例示される。これら有機溶媒は、2種以上を混合して使用しても良く、1例としてエチルアルコールと α -テルピネオールの体積比1:1の混合液を挙げることができる。

【0018】基材として用いる銀シートの長さ、幅、厚さおよび形状は、特に限定されないもので、任意の大きさおよび形状とを有する超電導テープ材が製造可能である。また、超電導体が一層のみではなく、複数の超電導体層が銀シートを介して積層された銀-超電導体交互積層サンドウィッチ構造となるように、 n 層（ $n\geq 2$ ）の銀シートと（ $n-1$ ）層の超電導前駆体粉末とを交互に積層し

ても良い。図1には、 $n=2$ および $n=5$ の銀-超電導体交互積層サンドウィッチ構造を有する超電導テープ材を併せて示す。

【0019】次いで、上記の銀-超電導体前駆体成型体を $300\sim500^\circ\text{C}$ で $1\sim5$ 時間加熱して、有機溶媒を完全に除去する。次いで、 $830\sim850^\circ\text{C}$ 程度において相対的に低い酸素分圧下（ $0\sim5\%$ ）で $5\sim60$ 分間超電導前駆体粉末を溶融させた後、溶融時と同じ温度で雰囲気より高い酸素分圧（ $7\sim20\%$ ）に変換し、 $300\sim600$ 時間加熱保持（焼成）して、良好に粒成長し且つ高配向化したBi-2223構造の超電導結晶粒を生成させる。加熱溶融時および加熱保持時の炉内気圧は、限定されないが、加圧或いは減圧する必要はなく、1気圧で良い。炉内雰囲気は、炉内気圧を所定値（例えば、1気圧）に保つため、酸素と他の気体の混合雰囲気とする。酸素以外の気体としては、超電導体および銀シートと反応しないものであれば、限定されず、任意の気体（窒素、希ガスなど）を使用できる。1例として、前駆体成型体を 500°C で3時間空気中で加熱して有機溶媒を完全に除去した後、 843°C 、酸素分圧 0% （窒素分圧 100% ）で5分間溶融し、次いで酸素分圧 7% （窒素分圧 93% ）に雰囲気を交換し、 843°C で300時間保持する。

【0020】加熱手段は、特に限定されず、電気加熱炉、ガス加熱炉などの任意の加熱機器によることができる。

【0021】III. 超電導テープ材

本発明により得られる超電導テープ材の一例（後述の実施例1で得られたもの）の走査型電子顕微鏡（SEM）写真を図2に示す。図2から、本発明により得られるBi-2223構造を有する超電導結晶の粒径は、 $30\sim40\mu\text{m}$ と良く粒成長していることが明らかであり、結晶粒としても高度に配向していることも明らかである。

【0022】高度の配向化は、実施例1で得られた超電導テープ材のX線回折パターンを示すチャートからも明らかである（図3参照）。図3において、強度の強い回折ピークは、Bi-2223構造によるものであり、Bi-2223結晶粒の体積分率は 80% 以上である。また、2223構造の（00n）面によるピークが特に強く観察される。このことは、超電導結晶粒のC-軸がテープ面に垂直に配向していることを示している。

【0023】図4は、実施例12で得られた超電導テープ材のX線回折パターンを示すチャートである。実施例12における条件は、結晶化時間を300時間から100時間に変えた以外は実施例1と同様である。強度の強いピークは、Bi-2212構造の（00n）面による回折ピークであり、Bi-2212結晶粒のC-軸がテープ面に垂直に配向していることを示している。

【0024】Bi-2223結晶粒は、前駆体粉末の融液からは直接析出せず、最初にBi-2212結晶が析出する。その後、さらに熱処理を行うことにより、Bi-2212結晶粒が

i-2223結晶粒へと変換する。すなわち、本発明で得られたテープ材の大きな粒径と高配向化の原因は、Bi-2223結晶粒の前駆物質であるBi-2212結晶粒が部分熔融状態から最初に析出し、次いで粒成長と高配向化とが次第に進行し、その後の焼成により、結晶粒径と高配向状態を保ったままBi-2223結晶粒へと変換したためである。この変換過程においては、固相であるBi-2212結晶粒中

をCaおよびCuイオンが拡散する必要があり、そのためには、長時間適当な温度を維持しなくてはならない。
【0025】部分熔融した後、徐冷により結晶化を行う従来の部分熔融法では、Bi-2212構造からBi-2223構造への変換が完了する以前に焼成温度がCaおよびCuイオンの拡散に適当な温度を下回ってしまうので、不純物のないBi-2223超電導テープ材を製造することができない。しかるに、本発明による方法においては、全熱処理過程を一定温度で行うので、Bi-2212構造からBi-2223構造への変換に適当な温度を長時間維持でき、その結果、高い臨界電流密度を有するBi-2223超電導テープ材を製造することが可能となった。

【0026】実施例1で得られた本発明超電導テープ材につき、直流四端子法で測定した電気抵抗と絶対温度との関係を図5に示す。このテープ材の電気抵抗がゼロになる温度は、110.5Kであり、また77Kにおける臨界電流密度は、 $1.2 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ にも達した。

【0027】

【発明の効果】本発明方法によれば、Bi、Pb、Sr、Ca、Cuおよび0からなる超電導前駆体粉末を部分熔融した後、温度を一定とし且つ酸素分圧を制御しつつ結晶化を行うことにより、Bi-2223構造からなり、高い臨界電流密度を有する超電導テープを得ることができる。

【0028】本発明方法による超電導テープ材は、溶融法により製造されるので、超電導結晶粒の粒径が大きく、また良く配向している。さらに、結晶粒界の超電導結合も強いので、77Kでも 10^4 A/cm^2 以上という高い臨界電流密度値を示す。

【0029】本発明による超電導テープ材は、加圧成形段階で必要な形状に成形した後、焼成を行うことができるので、電力輸送用材料、電力貯蔵用材料、超電導マグネット用コイル線材、磁気シールド材などの高温超電導材料として有用である。

【0030】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明の特徴とするところをより一層明確にする。

【0031】実施例1

Bi=1.00として、Pb=0.2、Sr=1.1、Ca=1.1、Cu=1.7となるように出発原料を十分に混合した後、アルミナ坩堝に入れ、電気炉中で800℃で8時間焼成し、粉碎し、加圧成形した後、843℃で120時間焼成した。次いで、得られた焼結体を十分に粉碎して $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ 構造を有する超電導前駆体粉末を調製した。

10 【0032】次いで、この超電導前駆体粉末をエチルアルコールと α -テルピネオールの体積比1:1の混合溶媒中に懸濁させ、十分に混合し、長さ20mm、幅2.0mm、厚さ150 μm の銀シート上に塗布した後、混合溶媒を乾燥させ、さらに同じ大きさの銀シートを超電導粉末層上に載せ、加圧して、前駆成型体を得た。

【0033】次いで、得られた前駆成型体を500℃で3時間加熱して、有機溶媒を完全に除去し、続いて、843℃、酸素分圧0%（窒素分圧100%）で5分間加熱して超電導前駆体を溶融させた後、同温度で雰囲気酸素分圧7%（窒素分圧93%）に変換し、300時間焼成した。

【0034】得られた超電導テープ材は、長さ20mm、幅1.5mm、超電導体層が1層のテープ全体の厚さは300 μm であった。

【0035】なお、本実施例および以下の実施例において用いた超電導体の製造原料は、下記の通りである。

【0036】Bi源：酸化ビスマス(Bi_2O_3)

Pb源：酸化鉛(PbO)

Sr源：炭酸ストロンチウム(SrCO_3)

Ca源：炭酸カルシウム(CaCO_3)

30 Cu源：酸化銅(CuO)

実施例2～12

表1に示す様に超電導前駆体粉末組成、焼成温度（原料溶融温度および前駆体粉末結晶化温度）、溶融時酸素分圧と時間および結晶化時酸素分圧と時間のいずれかを変えた以外は実施例1の手法に準じて、本発明による超電導テープ材を製造した。得られたテープ材の臨界電流密度を表1に示す。表1には、参考のため実施例1についての条件および結果を併せて示す。

【0037】

40 【表1】

実施例	混合比 Bi:Pb:Sr:Ca:Cu	製造温度 (°C)	熔融条件 酸素分圧(%) 時間(min)	結晶化条件 酸素分圧(%) 時間(h)	臨界電流密度 (77K) (A/cm ²)
1	1.0:0.2:1.1:1.1:1.7	843	0 5	7 300	1.2×10^4
2	1.0:0.2:1.1:1.1:1.7	843	0 5	7 600	3.0×10^4
3	1.0:0.2:1.1:1.1:1.7	835	0 5	7 300	1.2×10^4
4	1.0:0.2:1.1:1.1:1.7	855	5 60	30 600	1.0×10^4
5	1.0:0.2:1.1:1.1:1.7	850	5 30	20 600	1.1×10^4
6	1.0:0.0:0.9:0.9:1.3	843	0 5	7 300	1.1×10^4
7	1.0:0.0:1.1:1.1:1.7	850	0 5	7 300	1.2×10^4
8	1.0:0.2:0.9:0.9:1.3	830	0 5	7 300	1.1×10^4
9	1.0:0.1:1.0:1.0:1.5	830	0 5	7 300	1.3×10^4
10	1.0:0.1:1.0:1.0:1.5	843	0 5	7 300	1.0×10^4
11	1.0:0.1:1.0:1.0:1.5	850	0 5	7 300	1.6×10^4
12	1.0:0.2:1.1:1.1:1.7	843	0 5	7 100	

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明方法により製造される超電導テープ材の構造（超電導体層1層および4層）を示す斜断面図である。

【図2】実施例1で得られた超電導テープ材の結晶構造を示す走査型電子顕微鏡(SEM)写真である。

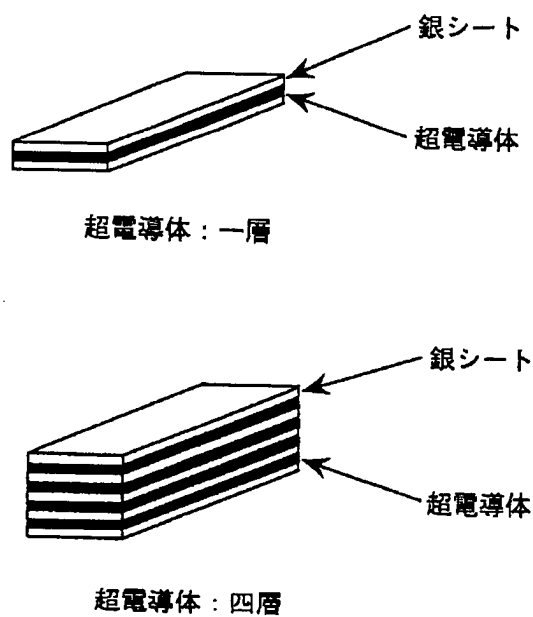
*

*【図3】実施例1で得られた超電導テープ材のテープ面のX線回折パターンを示すチャートである。

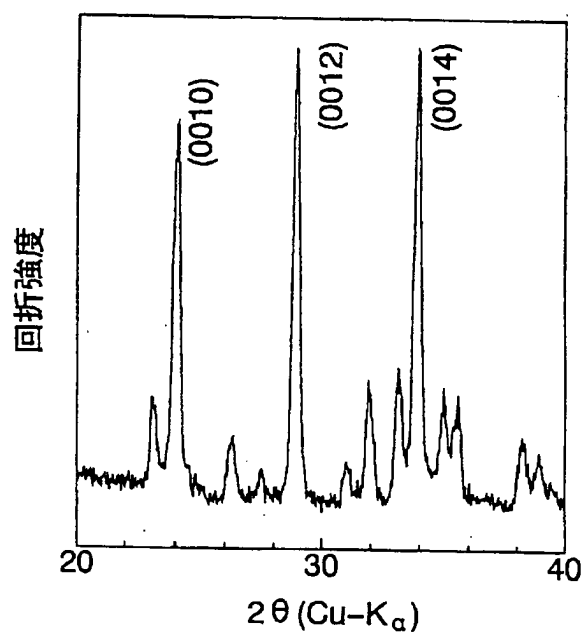
【図4】実施例12で得られた超電導テープ材のテープ面のX線回折パターンを示すチャートである。

【図5】実施例1で得られた超電導テープ材の電気抵抗率の温度依存性を示すグラフである。

【図1】

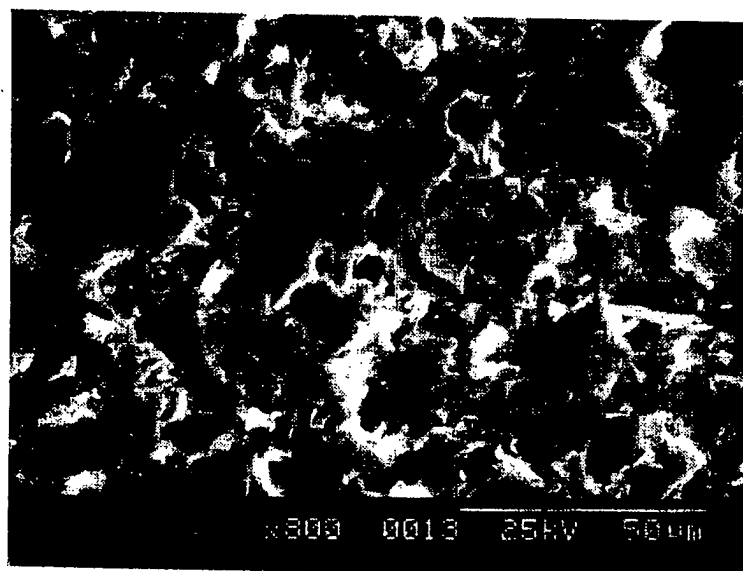


【図3】

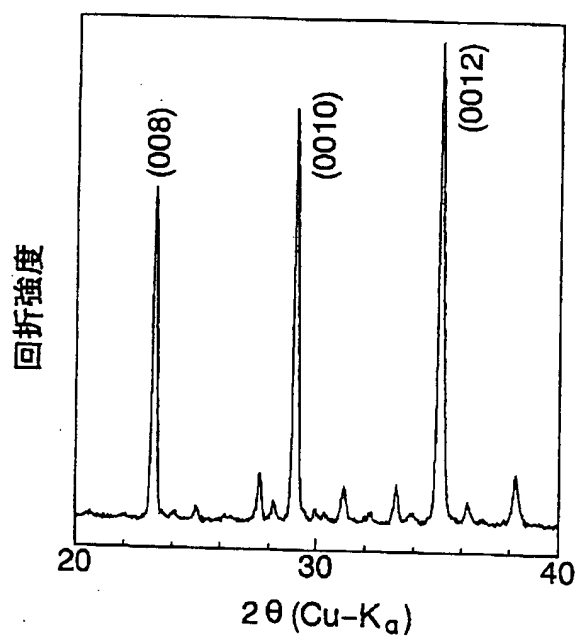


【図2】

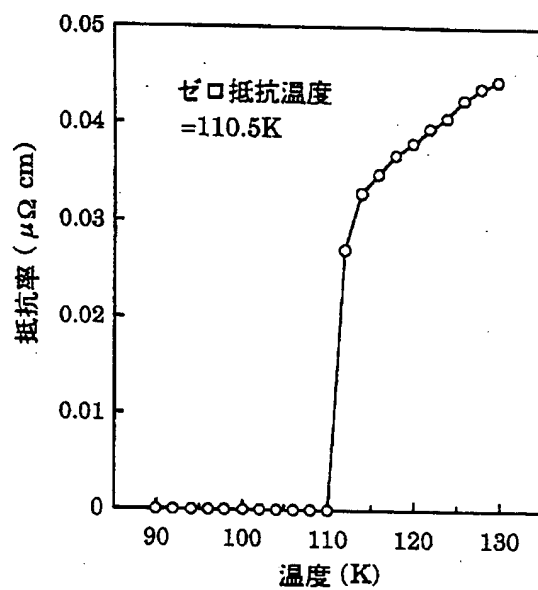
図面代用写真



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 石川 博
大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業技
術院大阪工業技術研究所内